

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

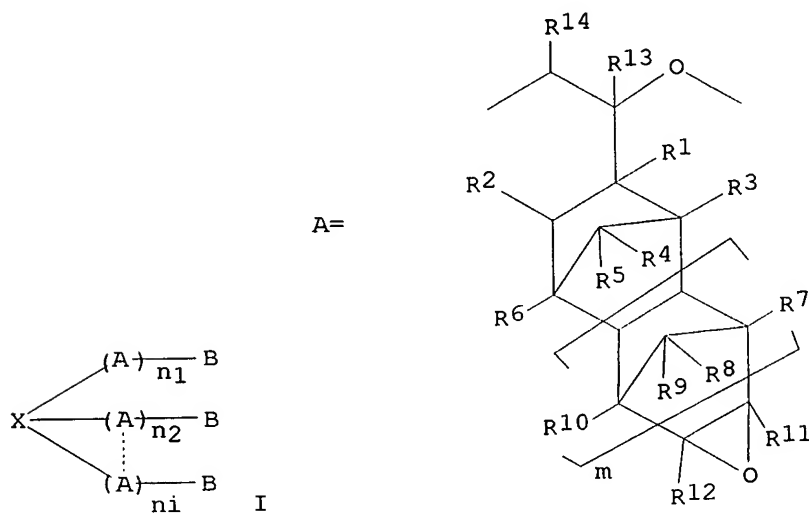
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

L5 ANSWER 5 OF 22 CA COPYRIGHT 2000 ACS
 AN 120:55842 CA
 TI Epoxy resins with intramolecular epoxy groups and manufacture thereof
 IN Kobayashi, Masaaki; Igai, Keizo; Matsuno, Mitsuo
 PA Nippon Oil Co Ltd, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-02
 ICS C07D303-31; C08G059-20
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05065328	A2	19930319	JP 1991-254369	19910906
GI					



AB The title resins have the general formula I ($n_1-i = 0-500$; $n_1 + \dots + n_i$
 = $1-500$; B = H, halogen, OH; X = H, OH, hydrocarbyl; i = valency of X; m =
 0-2; R's = H, C1-10 hydrocarbyl). 6-Oxiranyl-3-
 oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane (4.5 g) was stirred in the presence of
 18-crown-6 and BuOK in THF at 15.degree. for 100 h to give 3.6 g white
 polymer powder.
 ST epoxy resin manuf
 IT Epoxy resins, preparation
 RL: PREP (Preparation)
 (manuf. of, with intramol. epoxy groups)
 IT Polymerization
 (of oxiranyloxatricyclooctane)
 IT 150773-87-8P 152220-95-6P
 RL: PREP (Preparation)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65328

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 59/02	NGY	8416-4J		
C 0 7 D 303/31		7822-4C		
C 0 8 G 59/20	NHP	8416-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁)

(21)出願番号 特願平3-254369

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 小林 正明

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 猪飼 慶三

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 松野 光雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 環内エポキシ基および環に結合したエポキシエチル基を含有するノルボルナン化合物をアニオン重合することにより、ノルボルナン環を含む新規エポキシ樹脂を得る。

【効果】 このエポキシ樹脂は、常法により硬化することができ、硬化物は、ノルボルナン骨格のため、硬度、強度において優れ、吸湿性が小さく、芳香族環を有するものに比べて耐候性に優れ、Na、Clなどの不純物を含まないために電気特性にも優れ、LSI等の封止材料として用いるに適している。

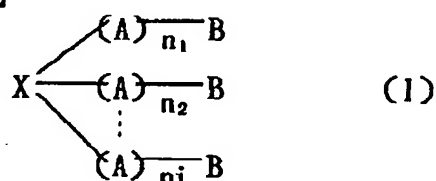
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂。

【化1】



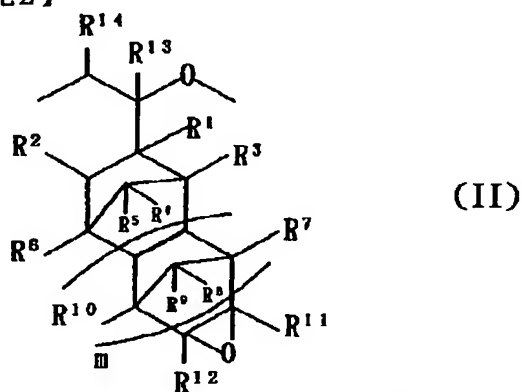
* [式中、mは0~2の整数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10の炭化水素基を表す。]

【請求項2】 一般式 (III) で表される化合物

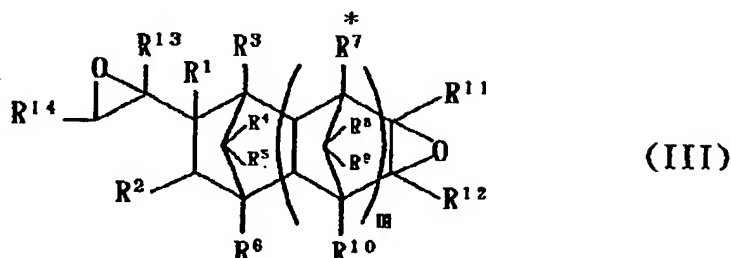
【化3】

[式中、n₁、n₂、...、n_iは0~500の整数であり、かつその和が1~500である。Bは水素原子、ハロゲン原子または水酸基を表し、Xは水素原子、水酸基または炭化水素基であり、iはXの価数を示す。Aは一般式 (II) で表されるエポキシ基を有する脂環式骨格である。]

【化2】



20



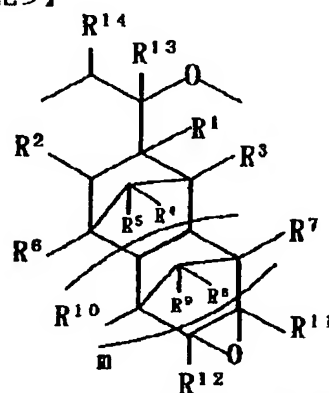
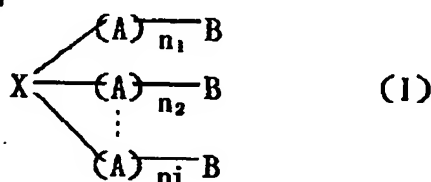
[式中、mは0~2の整数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10の炭化水素基を表す。]をアニオン重合触媒を用いて重合させることを特徴とする一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂の製造方法。

※または炭化水素基であり、iはXの価数を示す。Aは一般式 (II) で表されるエポキシ基を有する脂環式骨格である。]

【化5】

40

【化4】



(II)

[式中、n₁、n₂、...、n_iは0~500の整数であり、かつその和が1~500である。Bは水素原子、ハロゲン原子または水酸基を表し、Xは水素原子、水酸基

※50 [R¹ないしR¹⁴は前記と同義である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

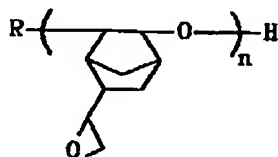
【産業上の利用分野】本発明は、分子内にエポキシ基を有する新規エポキシ樹脂、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ノルボルナン骨格をもつエポキシ樹脂は、硬度、強度において優れ、吸湿性が小さい。また芳香族環を有するものに比べて耐候性に優れ、Na、Clなどの不純物を含まないために電気特性に優れているなどの性質を有するため、LSI、半導体等の封止材料などの用途において用いられている。しかしながら、従来のエポキシ樹脂、例えば、

【0003】

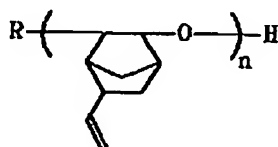
【化6】



【0004】のような構造のノルボルナン骨格をもつエポキシ樹脂を製造する方法は特開昭64-9216等により公知である。しかし、この方法では

【0005】

【化7】

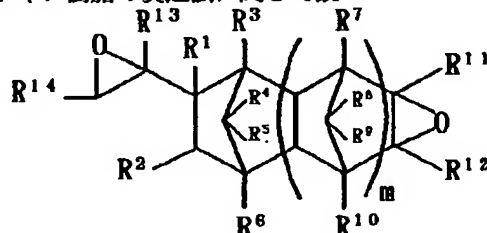


【0006】のようなオリゴマー中の反応性の低いビニル基を過酸等を用いてエポキシ化するため、転化率が低い、また転化率を上げるために過剰の酸化剤を用いると副生成物が増えるといった欠点を有していた。

【0007】このようにノルボルナン骨格を有するエポキシ樹脂の容易な製造方法はこれまでみいだされていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らはノルボルナン骨格を有する脂環式エポキシ樹脂の製造法に関して鋭*



【0015】【式中、mは0～2の整数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、

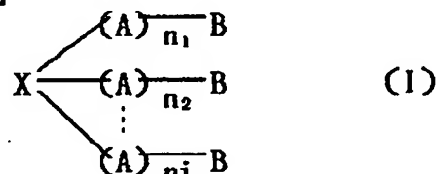
※R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～10の炭化水素基を表す。】をアニオン重

*意研究を行ったところ、分子内に2つのエポキシ基を持ち、かつノルボルナン骨格を有する化合物の、ノルボルナン環のエポキシ基のみを残して重合させ得る事を見だし、本発明に至った。

【0009】すなわち本発明は、一般式(I)で表されるエポキシ樹脂に関する。

【0010】

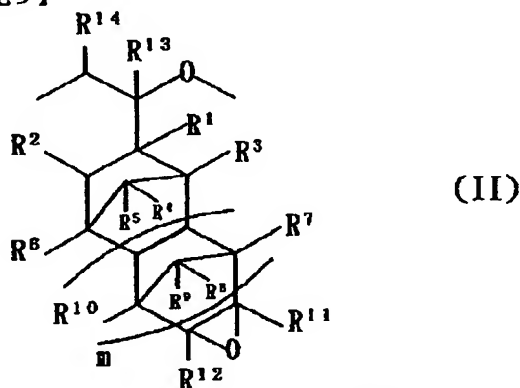
【化8】



【0011】【式中、n₁、n₂、...、n_iは0～500の整数であり、かつその和が1～500である。Bは水素原子、ハロゲン原子または水酸基を表し、Xは水素原子、水酸基または炭化水素基であり、iはXの価数を示す。Aは一般式(II)で表されるエポキシ基を有する脂環式骨格である。】

【0012】

【化9】



【0013】【式中、mは0～2の整数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1～10の炭化水素基を表す。】また、本発明は、一般式(III)で表される化合物

【0014】

【化10】

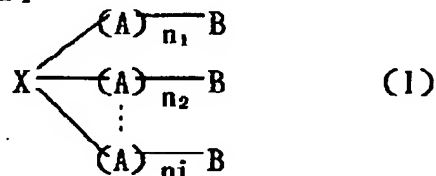
(III)

5

合触媒を用いて重合させることを特徴とする一般式
(I)で表されるエポキシ樹脂の製造方法に関する。

【0016】

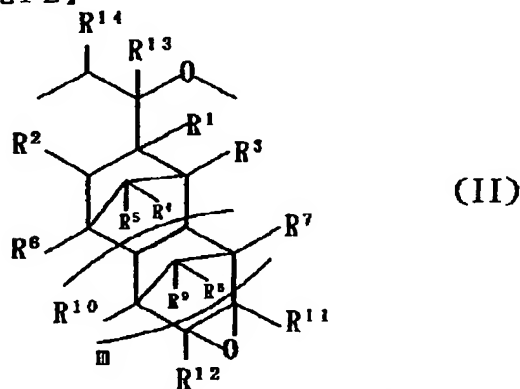
【化11】



【0017】【式中、 n_1 、 n_2 、...、 n_i は0~500の整数であり、かつその和が1~500である。Bは水素原子、ハロゲン原子または水酸基を表し、Xは水素原子、水酸基または炭化水素基であり、 i はXの価数を示す。Aは一般式(II)で表されるエポキシ基を有する脂環式骨格である。】

【0018】

【化12】



【0019】【 R^1 ないし R^{14} は前記と同義である。】

本発明の一般式(I)で表されるエポキシ樹脂はそのノルボルナン骨格のために、硬度、強度において優れ、吸湿性が小さい。また芳香族環を有するものに比べて耐候性に優れ、Na、Clなどの不純物を含まないために電気特性に優れるといった特徴をもつ。また、この樹脂は硬化剤により架橋させることにより、LSI、半導体等の封止材料に用いることができるなどの数多くの特長を有するものである。

【0020】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0021】本発明の一般式(I)で表されるエポキシ樹脂は、式中において、まず n_1 、 n_2 、...、 n_i は0~500、好ましくは0~300、より好ましくは0~100の整数であり、かつその和が1~500、好ましくは1~300、さらに好ましくは1~100である。Bは水素原子、ハロゲン原子または水酸基を表し、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【0022】また、Xは水素原子、水酸基または炭化水素基を表し、また i はXの価数を表す。該炭化水素とし

6

ては、一価または多価の炭化水素基が挙げられ、一価の炭化水素基としては、通常炭素数1~20、好ましくは、1~12のものであり、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基などが挙げられる。また多価の炭化水素基としては、アルカン類多価基、シクロアルカン類多価基、アリール類多価基、アラルキル類多価基、アリールオキシ類多価基、アラルキルオキシ類多価基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、例えば、製造時(後述)において用いる有機金属化合物を前駆体とし、該有機金属化合物の残基の場合もある。かかる有機金属化合物としては、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、アルキル化アルカリ金属およびアルキル化アルカリ土類金属、一般式

【0023】

【化13】 $R_n A l X_{3-n}$

(Rは、炭素数1~12、好ましくは1~6のアルキル基、アルコキシ基などの炭化水素基、Xはハロゲン原子を示す、 n は $0 < n \leq 3$)で表される有機アルミニウム化合物、一般式

【0024】

【化14】 $R' M g X$

(R' は、炭素数1~12のメチル基、エチル基などに例示されるアルキル基、フェニル基などの例示されるアリール基などの炭化水素基、Xは臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン原子を示す)で表されるグリニャール試薬化合物などの有機金属化合物などが挙げられる。さらに具体的には、アルカリ金属アルコキシド中のアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等が例示でき、またアルカリ土類金属アルコキシド中のアルカリ土類金属としてはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。またかかる各種の金属アルコキシド中のアルコキシ基としては、一価のアルコールからの誘導されるもの、多価のアルコールからの誘導されるもの、またフェノール類から誘導されるものいずれのものでもよく、一価のアルコールとしては、通常炭素数1~20、好ましくは1~12のものが用いられ、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。また多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどがあり、フェノール類としてはフェノ

7

ール、クレゾール、カテコール、ピガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

【0025】アルキル化アルカリ金属のアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等があり、また、アルキル化アルカリ土類金属のアルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。またこれらアルキル化金属化合物のアルキル基としては通常炭素数1~12、好ましくは1~8のものであり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等がある。

【0026】前記一般式で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-i-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、などがある。

【0027】一般式

【0028】

【化15】 $R' MgX$

で表されるグリニャール化合物としては、具体的にはメチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムブロリド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムク

8

ロリド、ブチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムアイオダイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、フェニルマグネシウムアイオダイド、ブチルマグネシウムアイオダイド等が挙げられる。

【0029】本発明の一般式(I)の式中Aは一般式(II)で表されるエポキシ基を有する脂環式骨格であり、mは0~2、好ましくは0~1の整数であり、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ および R^{14} はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10、好ましくは1~6の炭化水素基を表し、各々同一でも異なってもよい、該炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などが例示できる。

【0030】本発明の一般式(I)で表される新規なエポキシ樹脂は、一般式(III)で表されるジエポキシ化合物をアニオン重合触媒をもちいて反応させることにより製造することが出来る。

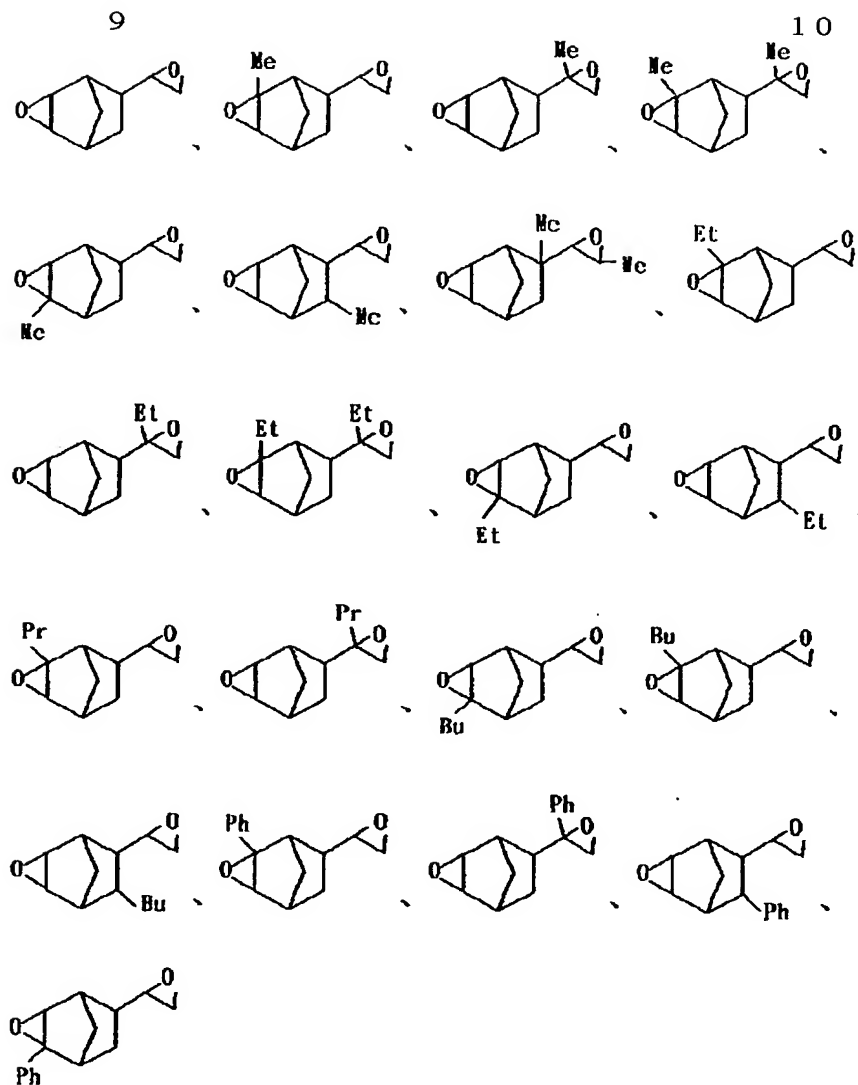
【0031】本発明において用いられる一般式(II I)で表される化合物としては、式(III)中において、mは0~2、好ましくは0~1の整数であり、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ および R^{14} はそれぞれ水素原子あるいは炭素数1~10、好ましくは1~6の炭化水素基を表し、各々同一でも異なってもよい。該炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などが例示できる。具体的には、

【0032】

【化16】

(6)

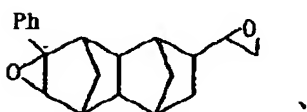
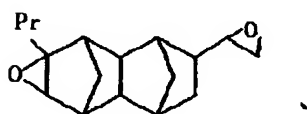
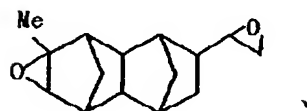
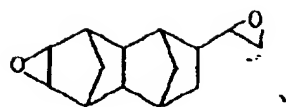
特開平5-65328



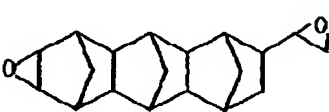
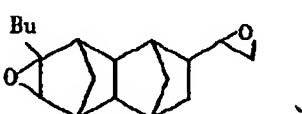
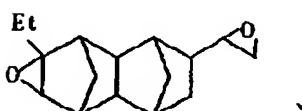
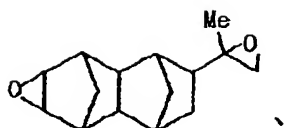
【0033】

* * 【化17】

1 1



1 2



【0034】(ここでMe=CH₃、Et=C₂H₅、Ph=C₆H₅、Bu=C₄H₉)

なお、これらの、ジエポキシ化合物は容易に製造されるものであり、例えば特願平2-101572号に記載されている。

【0035】また、本発明のアニオン重合触媒としては、有機金属化合物、すなわち、前記一般式(I)中の有機金属化合物残基の前駆体であるところの有機金属化合物が用いられる。かかる有機金属化合物としては前記のとおりである。このうち、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、アルキル化アルカリ金属、アルキル化アルカリ土類金属を触媒として用いる場合には、それらの有機金属化合物単独でも十分もちいることができるが、さらに触媒活性を高めるために金属に配位する化合物を添加してもよい。

【0036】金属に配位する化合物としては、12-クラウン-4、14-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8、27-クラウン-9、30-クラウン-10、ジベンゾ-12-クラウン-4、ジベンゾ-14-クラウン-4、ジベンゾ-15-クラウン-5、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-21-クラウン-7、ジベンゾ-24-クラウン-7、ジベンゾ-27-クラウン-9、ジベンゾ-30-クラウン-10、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6、トリベンゾ-18-クラウン-6、テトラベンゾ-24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-12-クラウン-4、ジシクロヘキシル-14-クラウン-4、ジシクロヘキシル-15-クラウン-5、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、*50

*ジシクロヘキシル-21-クラウン-7、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-27-クラウン-9、ジシクロヘキシル-30-クラウン-10、トリシクロヘキシル-18-クラウン-6、テトラシクロヘキシル-24-クラウン-8等のクラウンエーテル類、テトラメチルエチレンジアミン、ボルフィリン等のアミン類が挙げられる。

【0037】触媒量は化合物(I)に対して通常0.01~50mol%の範囲、好ましくは0.1~40mol%の範囲で用いることができる。

【0038】一般式(III)で表される化合物と触媒である有機金属化合物との反応は-70℃~200℃、好ましくは-20℃~50℃の温度範囲内で行うことが望ましい。この温度範囲よりも低い温度では反応は遅いかほとんど進行せず、実用的ではない。またこの範囲より高い温度では反応のコントロールが難しくまた加熱方法を工夫するなどの必要があり、実用的でない。また反応時間は特に限定されないが、通常5~1000時間、好ましくは24~240時間が望ましい。

【0039】反応は通常溶媒中において行われ、用いられる溶媒としては、特に限定されないが、有機アルミニウム化合物を触媒とする場合には芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素を用いることができ、その他の有機金属化合物を用いる場合には、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ハロゲン化物、その他を用いることができる。

【0040】脂肪族炭化水素としてはペンタン、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン等、芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン等、エーテル類としてはジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、TH

13

F、ジオキサン等、ハロゲン化物としては塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等、その他としてアセトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられる。

【0041】これら、触媒、溶媒および反応温度を任意に組み合わせることにより、生成物(I)の分子量を調節することができる。一般式(I)の分子量は、通常300~100,000、好ましくは1,000~20,000である。

【0042】

【発明の効果】本発明の一般式(I)で表されるエポキシ樹脂は、そのノルボルナン骨格のために、硬度、強度において優れ、吸湿性が小さい。また芳香族環を有するものに比べて耐候性に優れ、Na、Clなどの不純物を含まないために電気特性に優れるといった特徴をもつ。また、この樹脂は、硬化剤により架橋させることにより、LSI、半導体等の封止材料に用いることができるなどの数多くの長を有するものである。また、本発明の一般式(I)で表されるエポキシ樹脂は、脂環式骨格を有するジエポキシ化合物(III)をアニオン重合触媒により重合反応させることにより容易に製造することができる、その製造時も発熱が少なく穏和な条件で行えるなどの長を有するものである。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はなんらこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】合成例1

化合物(II)の例として6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタンは特願平2-101572に従い、5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンから次のようにして合成することができる。すなわち、攪拌機、pH電極および温度計を備えた31三ツ口丸底フラスコに5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(43g、0.36mol)、塩化メチレン(400ml)、アセトン(200ml)、0.05Mリン酸緩衝溶液(pH7.4; 280ml)、および硫酸水素テトラブチルアンモニウム(19g、56mmol)を入れ、10℃に冷却しながら、攪拌下、オキソソ(デュボン社製2KHSO₅·KHSO₄·K₂HSO₄; 555g、KHSO₅として1.81mol)の水溶液(水; 2200ml)を滴下した(10ml/mm)。反応中はpHコントローラを用いて5N KOH水溶液を滴下し、pH7.2~7.8に調節した。オキソソ水溶液滴下終了後さらに4時間攪拌を続けた。反応溶液をヌッチェで吸引濾過して析出しているK₂SO₄を濾別した後、塩化メチレン層を分液した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥し塩化メチレンを留去した。濃縮物をシリカゲルカラムに通し

14

て硫酸水素テトラブチルアンモニウムを除去した後減圧単蒸留し、6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(46g、収率85%)を得た。

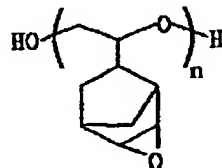
【0045】実施例1

窒素置換した100mlナス型フラスコに、6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2,4}]オクタン(4.5g、30mmol)、THF(15ml)、18-クラウン-6(0.30g、1.1mmol)を入れて、マグネチックスターラーにより、攪拌した。ここに、0.090mol/lのポタシウムブトキシド-THF溶液(15ml、KOBuとして1.35mmol)を加えて、15℃で攪拌を続けた。100時間後、反応溶液に5mlの水を加えて攪拌した後、減圧下でTHFを留去し、塩化メチレン(50ml)を加えた後、水50mlで2回洗浄した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで乾燥して30mlまで濃縮し、ジエチルエーテル300mlに滴下して白色粉末状固体3.6gを得た。

【0046】IRで874cm⁻¹にエポキシ基の吸収が消え、1065cm⁻¹にエーテル結合の吸収が観られた。また849cm⁻¹のノルボルナン環のエポキシ基の強い吸収が残っており、HClによる加水分解でこの吸収がなくなった。従って、生成物は次式のものである。(n=30)

【0047】

【化18】



【0048】IR 3468(w)、2966(s)、1464(m)、1352(m)、1274(m)、1065(s)、963(m)、924(m)、893(m)、849(s)、735(s)、779(m)、735(s)、702(m)cm⁻¹;

¹³CNMR δ 23.7、24.8、25.3、32.6、33.4、33.9、36.7、37.1、37.8、38.0、38.3、38.5、39.1、39.2、39.3、40.1、42.8、43.0、45.5、51.2、51.3、51.7、67.6、69.2、70.7、80.6、84.5、84.6、84.8、84.9、88.3、88.6、88.8;

¹HNMR δ 0.99、1.12、1.14、1.17、1.38、1.41、1.78、1.83、1.84、1.85、1.86、1.88、2.19、2.30、2.43、2.61、2.69、3.05、3.08、3.34、3.45、3.48、3.68、3.

16

【0049】

C (%)	H (%)	O (%)
70.5	8.1	21.4
71.0	8.0	21.0

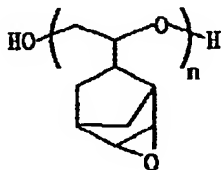
0.2¹、⁴) オクタン (4.0 g、24 mmol)、トルエン (50 ml) を入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。ここに、1.0 M のトリエチルアルミニウム・トルエン溶液 (1.0 ml; トリエチルアルミニウムとして 1.0 mmol) を加えて 20℃ で攪拌を継続したところ、反応溶液に白濁がみられた。30 時間後、水を加えて触媒を失活させ、有機層から白色固体を濾過して除き、濾液から溶媒を留去すると 3.8 g の無色透明オイルが得られた。GPC 分析からこれは重合生成物と 32% の原料モノマーの混合物であった。これを 20 ml の塩化メチレンに溶かし、300 ml のジエチルエーテルに滴下したところ、白色固体 2.1 g が得られた。

【0050】IRで 874 cm^{-1} のエポキシ基の吸収が消え、 1065 cm^{-1} にエーテル結合の吸収が観られた。また 849 cm^{-1} のノルボルナン環のエポキシ基の強い吸収が残っており、HClによる加水分解でこの吸収がなくなった。従って、生成物は次式のものである。

(n = 20)

【0051】

【化19】



【0052】比較例1

6-エポキシエチル-3-オキサトリシクロ[3.2.1.0^{2',4'}]オクタン(20.0g、0.13mol)を100mlナス型フラスコに入れ、エタノール(20ml、0.034mol)、酢酸エチル(20ml)を加えてマグネチックスターラーで攪拌した。

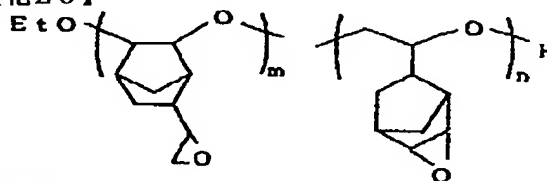
【0053】ここに0.20mol/lの $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -酢酸エチル溶液(15ml; BF_3 として0.003mol)を10℃で滴下した。

【0054】24時間後この溶液を水洗し、酢酸エチル
10 層を硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去し
た。これをGPCにより分析すると重合生成物と20%
の原料モノマーとの混合物であることがわかった。この
混合物を20mlの酢酸エチルに溶かし、ヘキサンに滴
下して沈降精製すると原料の除かれた重合生成物14.
7gが、白色粉末状固体として得られた。

【0055】IRから、 849 cm^{-1} のノルボルナン環のエポキシ基、 872 cm^{-1} のビニル基からのエポキシ基の吸収がともに小さくなっており、 1070 cm^{-1} にエーテル結合の吸収が観られる事から生成物の構造は次式である。(m+n=30)

【0056】

【化20】



【図面の簡単な説明】

30 【図1】図1は実施例1で得られたポリマーのIRチャート。

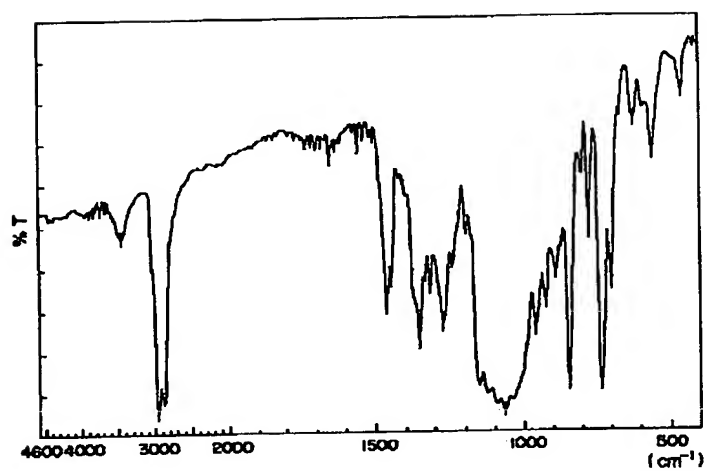
【図2】図2は同上ポリマーの ^{13}C NMRチャート。

【図3】図3は同上ポリマーの¹H NMRチャート。

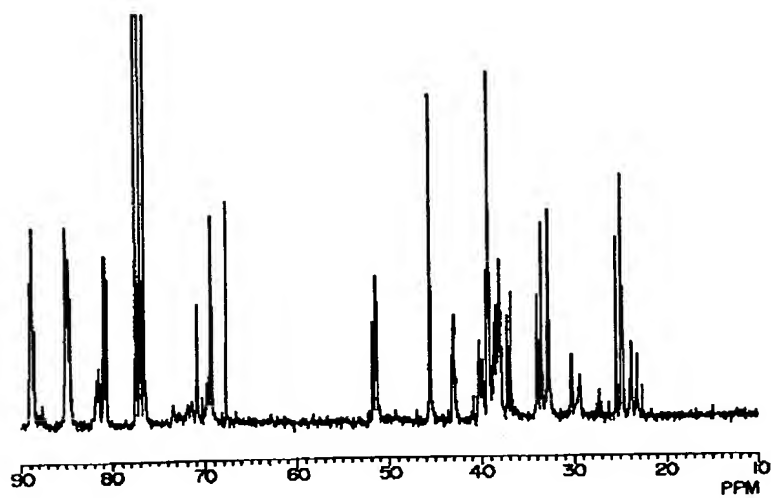
(10)

特開平5-65328

【図1】



【図2】



(11)

特開平5-65328

【図3】

